

论述与研究

贝壳填料曝气生物滤池的硝化特性研究

叶志隆, 熊小京, 芦 敏

(厦门大学 环境科学研究中心, 福建 厦门 361005)

摘 要: 贝壳粗糙的表面及其含有的大量碳酸钙,可作为生物膜的载体及硝化反应的碱度来源。以海产废弃物贝壳为生物膜载体,通过改变进水氨氮浓度及 pH 值,考察了贝壳填料曝气生物滤池的硝化脱氮规律。结果表明:对于氨氮 $< 120 \text{ mg/L}$ 的原水,贝壳溶解提供的碱度能够满足硝化反应的需要,因此硝化反应进行得比较完全,对氨氮的去除率不受进水氨氮浓度的影响,可达 90%以上;而当进水氨氮浓度达 240 mg/L 时,因贝壳溶解提供的碱度不能完全满足硝化反应之所需,硝化反应将停滞,但对氨氮的去除率仍可达 65%左右。此外,进水 pH 值对贝壳填料曝气生物滤池去除氨氮的效果及出水 pH 值基本没有影响。

关键词: 曝气生物滤池; 贝壳; 硝化; 碱度; pH 值

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2006)03-0001-04

Study on Nitrification Behavior of Aerated Biofilter with Oyster Shell Carrier

YE Zhi long X DNG Xiao-jing LU Min

(Research Center for Environmental Science, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract Oyster shell contains a large amount of CaCO_3 , which supplies the alkalinity source for biological nitrification process. The nitrification behaviors in aerated biofilter with oyster shell as biofilm carrier were investigated under different ammonia concentrations and pH values. The results indicate that the biofilter with oyster shell carrier shows better nitrification performance. Without additional alkalinity supply, the ammonia removal efficiency in the biofilter can reach more than 90% when influent ammonia concentration is not above 120 mg/L . However, when the influent ammonia concentration increases to 240 mg/L , ammonia removal efficiency decreases to 65% due to the limitation of alkalinity supply from shell for nitrification need. The influent pH value does not affect the nitrification efficiency and effluent pH value.

Key words aerated biofilter; oyster shell; nitrification; alkalinity; pH value

近年来,海产养殖业发展带来的大量固体废物——贝壳,已经越来越成为困扰我国东南沿海地区的环境问题。贝壳含有大量的矿物质,目前已被

运用到新型复合建材、医学、珠宝等行业^[1,2]。然而,除 Hyok-Bo Kwon等^[3]将贝壳热解成 CaO 并用于去除富营养化水体中的磷污染外,目前关于贝壳

基金项目:福建省自然科学基金资助项目(D0210004)

在水处理领域中应用的研究报导还比较少。

硝化反应将产生酸度,如果不补充碱度,若积累到一定程度会使硝化反应受到抑制。目前国内外对硝化反应的研究大多是在碱度充足、pH 呈中性或弱碱性的条件下进行的,当处理钢铁、炼油、化肥、肉类加工和饲料生产等工业废水时,由于氨氮负荷过高容易造成碱度严重不足,使得硝化菌的活性受到抑制,而投加 NaHCO_3 或 NaOH 又容易造成运行及管理成本升高。

曝气生物滤池具有处理效率高、占地面积小、基建及运行费用低、管理方便和抗冲击负荷能力强等优点^[4],同时其也较活性污泥法更适于硝化菌的生长^[5~7]。笔者采用贝壳填料曝气生物滤池处理高浓度氨氮人工配水,考察了贝壳提供碱度的情况及装置的硝化反应特性,以便建立贝壳填料曝气生物滤池的适宜操作条件,为拓展海产废弃资源在水处理技术中的应用提供新的途径。

1 试验部分

1.1 试验装置及流程

试验装置如图 1 所示。

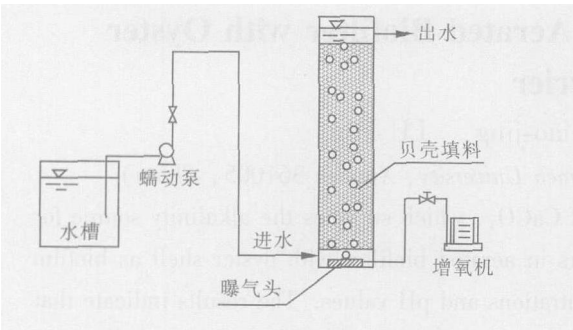


图 1 试验装置

Fig 1 Schematic diagram of experimental apparatus

曝气生物滤池采用 PVC 管材,柱高为 1.1 m,内径为 100 mm,其中充填 1 m 高的牡蛎壳(贝壳投影约为 1 cm×3 cm,孔隙率为 81.0%),填料层底部设置散气头进行曝气,以保持整个滤池处于好氧状态($\text{DO}>4\text{ mg/L}$)。原水从柱的底端进入,处理后水从顶端流出。装置的水力停留时间靠调整进、出水流量及溢流量来设定(此试验为 8.3 h)。

1.2 原水组成

原水采用自来水加各种营养盐配制,其中氨氮(采用硫酸铵)为 60~240 mg/L,醋酸钠为 0~140 mg/L,磷酸二氢钾为 44 mg/L,硫酸镁为 75 mg/L,氯化钠为 50 mg/L,进水 pH 值则通过投加 1:1 盐

酸或氢氧化钠来调节。

1.3 操作方法

滤池采用自然挂膜启动,通过控制营养盐及运行方式保证硝化菌成为优势菌群,当装置对氨氮的去除率达到稳定时即认为挂膜阶段完成(大约 4 周)。装置的硝化效率变化情况则通过改变进水氨氮浓度、进水 pH 值等不同工况来实现。每种工况的改变均经过约 10 d 的稳定期,每种工况取 3 组平行数据,以计算所得硝化率误差 $<10\%$ 作为装置运行已经达到稳定、所得数据有效的依据。

1.4 物料平衡分析

当系统稳定时装置里面存在着氮、碱度两种平衡:

$$[\text{NH}_4^+ - \text{N}]_{\text{进水}} = [\text{NO}_2^- - \text{N}] + [\text{NO}_3^- - \text{N}] + [\text{NH}_4^+ - \text{N}]_{\text{出水}} + [\text{Bi} - \text{N}]_{\text{微生物同化}} \tag{1}$$

$$[\text{碱度}]_{\text{硝化}} = [\text{碱度}]_{\text{进水}} + [\text{碱度}]_{\text{贝壳}} - [\text{碱度}]_{\text{出水}} \tag{2}$$

对于第一平衡式,由于采用在自配水中投加 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,因此原水中的氮主要以 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 形式存在;经过硝化反应后,出水中氮的形式包括 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 及微生物增殖的有机氮。在第二平衡式中硝化消耗的碱度为硝化菌将 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 氧化成 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 与 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 时消耗的碱度,而贝壳提供的碱度则可通过测定进、出水 Ca^{2+} 的浓度差值并换算成 CaCO_3 来计算。

1.5 分析方法

pH 和 DO 分别采用雷磁 pHB-4 pH 计和 ORION model 810 溶氧仪测定;氨氮、亚硝酸盐氮及硝酸盐氮分别采用纳氏试剂分光光度法、N-(1-萘基)-乙二胺光度法和酚二磺酸光度法测定;钙的测定采用 EDTA 滴定法;碱度(总碱度,以 CaCO_3 计)的测定采用酸碱指示剂滴定法,并在 pH 值为 4.4 时达到滴定终点。

2 结果与讨论

2.1 进水氨氮浓度对硝化效果的影响

比较了在不外加碱度的情况下,原水氨氮浓度分别为 60、120、240 mg/L 时的硝化效果。结果表明,当进水氨氮浓度为 60、120 mg/L 时对氨氮的去除率 $>90\%$;当氨氮浓度升高至 240 mg/L 时,对氨氮的去除率降为 65% 左右。这表明:当进水氨氮 $<$

120 mg/L 时, 贝壳提供的碱度能满足硝化反应的需要; 当进水氨氮浓度达到 240 mg/L 时, 因贝壳溶解提供的碱度不能满足氨氮硝化完全所需之碱度, 硝化反应停滞, 但对氨氮的去除率仍达到了 65% 左右。可见贝壳填料曝气生物滤池对于低浓度含氮废水具有很高的氨氮去除能力, 而且对于高浓度含氮废水也显现出良好的硝化特性。

比较各种氮的形态, 可以发现出水中的氮主要以 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的形式存在, 其占氨氮去除总量的 98% 以上, 而 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 则不足 0.2%, 因而只有很少一部分氮被用于微生物的合成, 验证了硝化菌产率系数低、世代时间长的特点。

2.2 碱度平衡分析

由于硝化菌每降解 1 g 的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 需要消耗 7.14 g 的碱度 (以 CaCO_3 计), 并且由 2.1 节可知 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 主要转化成 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 与 $\text{NO}_3^- - \text{N}$, 因此当进水氨氮浓度分别为 60、120 mg/L 时, 其完全硝化在理论上需要 426、852 mg/L 的碱度; 而进水氨氮浓度为 240 mg/L, 硝化率为 65% 时, 其理论碱度需要量为 1 108 mg/L。进水氨氮浓度分别为 60、120、240 mg/L 时贝壳为硝化反应提供碱度的情况如图 2 所示。

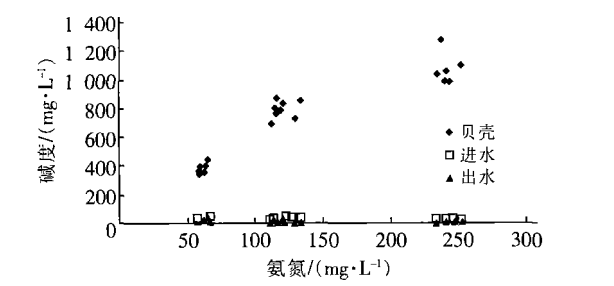


图 2 进水氨氮浓度与贝壳提供碱度的关系
Fig 2 Relationship between influent $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ concentration and alkalinity from oyster shell

当进水氨氮浓度为 60、120、240 mg/L 时, 贝壳溶解为硝化提供的碱度分别为 398.38、802.75 与 1 077.10 mg/L 左右, 加上原水与出水中碱度差值, 正好等于完全硝化的理论值, 验证了碱度平衡的关系式 (见表 1)。由此可见, 硝化反应需要的碱度主要由贝壳提供, 并且贝壳溶解的量与进水氨氮浓度密切相关。因此, 在已知进、出水氨氮浓度及原水流量的情况下, 可推知每天需要补充的贝壳量。试验

中, 当进水氨氮负荷分别为 0.75、1.5、1.95 g/d (对应的氨氮浓度分别为 60、120、240 mg/L) 时, 经计算需溶解的贝壳量分别为 5.24、10.49、13.71 g/d 而通过测定出水 Ca^{2+} 浓度, 可知贝壳实际溶解量为 4.98、10.03、13.46 g/d。

表 1 贝壳供应碱度与硝化所需碱度的关系

Tab 1 Relationship of alkalinity between supply from oyster shell and demand of nitrification $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

项目	进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$	出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$	去除 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$	硝化消耗碱度	进水碱度	出水碱度	贝壳提供碱度
数值	60	1.32	58.68	418.98	34.25	18.74	398.38
	120	2.49	117.51	839.02	30.53	9.65	802.75
	240	86.41	153.59	1 096.63	16.25	10.23	1 077.10

当进水氨氮浓度为 240 mg/L 时对氨氮的去除率仅有 65%, 贝壳提供了 1 108 mg/L 的碱度, 即贝壳溶出的 Ca^{2+} 浓度为 443 mg/L 左右, 此时硝化反应停滞的主要原因可能是因溶度积的影响使贝壳的溶解受到了抑制。贝壳的溶解不但与水中钙离子浓度有关, 同时还受到水中各种形式无机碳浓度的影响。由于曝气吹脱与硝化菌自身增殖所消耗的无机碳难以定量, 因此贝壳供应碱度的最大能力只能通过试验来确定。

2.3 进水 pH 值的影响

试验结果表明, 当进水 pH 值为 4.0~6.0 及氨氮 $< 120 \text{ mg/L}$ 时, 滤池对氨氮的去除率 $> 95\%$, 出水 pH 值则由 6.5 降至 6.0 左右, 并且不随进水 pH 值的变化而变化。当进水 pH 值上升至 6.0~9.0 而氨氮浓度为 240 mg/L 时, 对氨氮的去除率一直稳定在 70% 左右, 此时出水 pH 值仅维持在 5.5 左右。对比不同进水氨氮浓度与贝壳溶出碱度的关系 (见图 2) 可发现, 随着氨氮浓度的升高则硝化反应释放的酸度增加, 贝壳溶解量加大, 导致缓冲能力下降, 滤池出水 pH 值降低。由此可见, 贝壳填料曝气生物滤池的硝化反应程度与出水 pH 值并不受原水 pH 值的影响, 而与进水氨氮浓度及贝壳提供碱度的能力紧密相关。上述结果也表明, pH 值作为溶液缓冲能力的外在表现, 并不能准确推定硝化菌的活性变化, 这与 Ruiza Grunditz 等^[8,9]认为酸性条件下硝化菌活性严格受 pH 值影响的结论不同。

3 结论

贝壳填料曝气生物滤池具有良好的硝化特性,
(下转第 8 页)

③ 3^号生物絮凝剂的最佳絮凝条件:絮凝剂投量为 6 mL/L,助凝剂投量为 15 mg/L, pH 值为 8.5, 水温为 (30±1)℃;第一段的搅拌速度为 160 r/min, 搅拌时间为 40 s;第二段的搅拌速度为 40 r/min, 搅拌时间为 280 s。此时絮凝率可达 98.2%。

④ 各因素按照对絮凝效果影响的强弱排序为: pH>水力条件>水温>絮凝剂投量>助凝剂投量。

参考文献:

- [1] 马放, 杨基先, 金文标. 环境生物制剂的开发与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [2] 马放, 刘俊良, 李淑更, 等. 复合型微生物絮凝剂的开发 [J]. 中国给水排水, 2003, 19(4): 1-4.
- [3] 许保玖, 安鼎年. 给水处理理论与设计 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1992.
- [4] Kurane R, Matsuyama H. Production of a bioflocculant by mixed culture [J]. Biosci Biotechnol Biochem, 1994, 58(9): 1589-1594.

- [5] 常青. 水处理絮凝学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [6] Urbain V, Block J G, Manem J. Bioflocculation in activated sludge: a analytic approach [J]. Wat Res, 1993, 27(5): 829-838.
- [7] David C, Sobczak M, Mathew J, Higgins J. Examination of three theories for mechanisms of cation-induced bioflocculation [J]. Wat Res, 2002, 36(2): 527-538.
- [8] 周健, 罗勇, 龙腾锐, 等. 胞外聚合物、Ca²⁺及 pH 值对生物絮凝作用的影响 [J]. 中国环境科学, 2004, 24(4): 437-441.
- [9] 邓述波, 余刚, 蒋展鹏, 等. 微生物絮凝剂在给水处理中的应用研究 [J]. 中国给水排水, 2001, 17(2): 5-7.

作者简介: 朱艳彬 (1977 -), 女, 山东淄博人, 博士研究生, 研究方向为污水的生物处理。

电话: (0451) 86282107

E-mail: zhuyanbin@tom.com

收稿日期: 2005-09-30

(上接第 3 页)

当处理氨氮 < 120 mg/L 的原水时, 由于贝壳溶解提供的碱度能满足硝化反应之所需, 对氨氮的去除率不受进水氨氮浓度的影响, 可达 90% 以上; 当进水氨氮浓度为 240 mg/L 时, 因贝壳溶解提供的碱度不能满足氨氮硝化完全所需要的碱度, 此时硝化反应停滞, 但对氨氮的去除率仍达到了 65% 左右。同时, 原水 pH 值变化对氨氮去除率与出水 pH 值基本没有影响。因此, 采用贝壳填料曝气生物滤池处理高浓度含氮废水, 可有效解决碱度不足及低 pH 值条件下硝化菌活性受抑制等问题, 有利于降低运行成本, 并为贝壳找到一条重复利用的新途径。

参考文献:

- [1] 李秀华, 袁启明, 杨正方. 贝壳结构及陶瓷的仿生研究 [J]. 硅酸盐通报, 2003(2): 53-56.
- [2] 毕见重, 路春美, 王永征. 贝壳的微观结构与煅烧特性 [J]. 化工学报, 2002, 53(11): 1128-1132.
- [3] Kwon Hyok B, Lee Chan W, Jun Byung S. Recycling waste oyster shells for eutrophication control [J]. Resources Conservation and Recycling, 2004, 41: 75-82.
- [4] 马军, 邱立平. 曝气生物滤池及其研究进展 [J]. 环境工程, 2002, 20(3): 7-13.
- [5] Lazarova V, Nogueira R, Manem J, Melo L. Influence of

dissolved oxygen on nitrification kinetics in a circulating bed reactor [J]. Wat Sci Tech, 1998, 37(4-5): 189-193.

- [6] Picotreau G, Van Loosdrecht M C M, Heijnen J J. Modeling the effect of oxygen concentration on nitrite accumulation in a biofilm airlift suspension reactor [J]. Wat Sci Tech, 1997, 36(1): 147-156.
- [7] De Boer W, Kowalchuk G A. Nitrification in acid soils: microorganisms and mechanisms [J]. Soil Biology and Biochemistry, 2001, 33: 853-866.
- [8] Ruiza G, Jeison B D, Chanya R. Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration [J]. Wat Res, 2003, 37(6): 1371-1377.
- [9] Camillo G, unditz G, unnel D, hammar. Development of nitrification inhibition assays using pure cultures of nitrosomonas and nitrobacter [J]. Wat Res, 2001, 35(2): 433-440.

作者简介: 叶志隆 (1975 -), 男, 福建厦门人, 硕士研究生, 研究方向为水污染控制工程。

电话: (0592) 2183206

E-mail: xingxf@xmu.edu.cn

收稿日期: 2005-10-08